

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-239846

(43)公開日 平成10年(1998)9月11日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/039
H 0 1 L 21/027

識別記号
6 0 1
5 0 1

F I
G 0 3 F 7/039 6 0 1
5 0 1
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平9-43974
(22)出願日 平成9年(1997)2月27日

(71)出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 佐藤 健一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72)発明者 青合 利明
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 170nm〜220nmという波長領域の光に対して十分好適であり、かつ光に対して高感度で、得られるレジストパターンプロファイルが優れ、且つ基板との密着性が優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

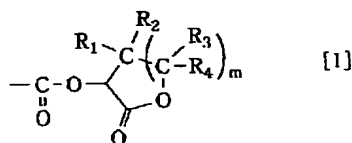
【解決手段】 特定のエステル基を分子内に有し、且つ酸の作用により分解しアルカリ溶液に対する溶解性が増加する樹脂と活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有するポジ型フォトレジスト組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔I〕で表されるエステル基を分子内に有し、且つ酸の作用により分解しアルカリ溶液に対する溶解性が増加する樹脂と、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

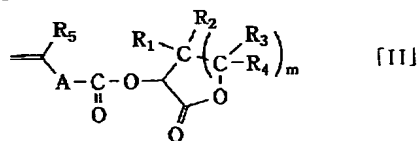
【化1】



（式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。 m は1又は2を表す。

【請求項2】 前記樹脂が、下記一般式〔II〕で示される単量体に相当する繰り返し構造単位を含み、且つ酸の作用により分解しアルカリ溶液に対する溶解性が増加する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化2】



（式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 及び m は請求項1に記載のものと同義である。 R_5 は水素原子またはメチル基を表す。 A は単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基の中から選ばれる1つの基もしくはそれら2つ以上を組み合わせる基を表す。）

【請求項3】 前記樹脂が、更に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰り返し構造単位を含むことを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】 前記樹脂が、更に酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する繰り返し構造単位を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活性光線または放射線、その中でも特に170nm～220nmという非常に波長の短い光で露光処理する場合に好適なポジ型フォトレジスト組成物に関し、詳しくは高感度で、優れたレジストパターンが得られ、且つ基板との密着性が優れたパターンが得られるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子等の微細加工を必要と

2

する各種電子デバイス製造の分野においては、デバイスのますますの高密度化、高集積化に関する要求が高まっている。これに伴いパターンの微細化を実現するためのフォトリソ技術に対する要求性能は厳しさを極めている。この微細化技術の一翼を担っているのがフォトレジストの高解像力化であり、また露光光の短波長化である。

【0003】 一般に、光学系の解像度（Res）はレーリーの式、すなわち $\text{Res} = k \cdot \lambda / \text{NA}$ （ k はプロセスファクター、 λ は露光光源の波長、 NA はレンズの開口数）で表すことができる。この式からより再現線幅を小さくし、微細なパターンを解像するためには（すなわち高解像力を得るためには）、露光時の波長を短くすればよいことが分かる。確かに、最小再現線幅の縮小とともに露光波長は高圧水銀灯の g 線（436nm）、 i 線（365nm）へと移行し、更に KrF エキシマレーザー（248nm）を使用したデバイス製造が検討されている。そして、更なる微細加工に対してはより短波長エキシマレーザー、中でも ArF（193nm）の利用が有望視されている。

【0004】 短波長光で露光するフォトレジストの方に目を移すと、従来製造化につながってきた単層レジストではなく、表面リソグラフィを利用した2層以上の多層レジスト系での高集積化も検討されている。しかし、これまで多層レジストの実用化を阻んできたプロセスの煩雑化は依然として問題である。また、KrF エキシマレーザーを始めとするエキシマレーザーの場合、ガス寿命が短いこと、そもそも露光装置自体が高価であるため、レーザーのコストパフォーマンスを高める必要があると一般にされている。

【0005】 これに答えたのが KrF エキシマレーザー露光用途から主流となったいわゆる化学増幅型レジストである。化学増幅型レジストは露光により系内の触媒量存在する光酸発生剤から酸が発生し、その触媒量の酸によりバインダーあるいは低分子化合物のアルカリ可溶性基の保護基を触媒反応的に脱離させ、アルカリ現像液に対する溶解性のディスクリミネーションを確保するという仕組みである。化学増幅型レジストは光反応により発生した酸を触媒反応的に利用することから高感度化が期待できる。

【0006】 一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光酸発生剤とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0007】しかしながら、露光光が短波長になると新たな問題が生じた。即ち、フォトレジストにおいて、波長の短い光に対して透明性が高い素材はドライエッチング耐性に支障がある。ドライエッチング耐性が高い素材は透明性が悪いという問題点である。ドライエッチング耐性と透明性の両立というのは基本的にはフォトレジスト層中のバインダー樹脂の性能の問題である。バインダーとしてはノボラック樹脂やポリp-ヒドロキシスチレンがある。ノボラック樹脂はi線レジスト用アルカリ可溶性樹脂として広い利用があり、ポリp-ヒドロキシスチレンはKrFエキシマレーザーレジスト用のベースポリマーとして利用がある。これらは波長の長い光を使う限り大きな問題にはならない。波長の短い光の場合は異なる。特に、上記樹脂は、170nm～220nmという波長領域には高い光学濃度を有し、これらを従来同様に直接使用することは事実上不可能である。このため、高い光透明性を有し、かつドライエッチング耐性も高い樹脂の開発が待望された。

【0008】この問題に対する一般的な回答の一つには、樹脂に例えば脂肪族環状炭化水素部位を導入するという方法がある。また、芳香族化合物の一つナフタレン骨格を利用するという方法もある。特に、脂肪族環状炭化水素部位の導入により、光透明性とドライエッチング耐性という両方の要請を満たすことについては数々の報告例がある。たとえば、Journal of Photopolymer Science and technology vol.3, p439, 1992.などがある。

【0009】一方、酸分解性基を含有する樹脂における酸分解性基として何を選択するかは特に、レジストの感度や解像度、さらに経時安定性をも左右するもので重要である。これまで、カルボン酸基類を保護する酸分解性基としてはt-ブチルエステル等の3級アルキルエステル類や、テトラヒドロピラニルエステル、エトキシエチルエステル等のアセタールエステル類が主に報告されている。しかし、t-ブチルエステル基は発生した酸による脱離能力が低く、感度が低下してしまうという難点がある。テトラヒドロピラニルエステル、エトキシエチルエステル等は逆に、常温でも分解しやすく、経時安定性に大きな問題を抱えていた。また、特開平5-346668号公報は3-オキシシクロヘキシルエステル基を酸分解性基として使用する提案を行っているが、感度の点で必ずしも満足がいく物ではなかった。このように、フォトレジストにおいて感度と経時保存安定性を同時に満足するカルボン酸類を保護した酸分解性基をどのように設計すればよいか必ずしも明確ではなかった。また、得られるレジストパターンにおいて、再現線幅を小さくし、微細なパターンを解像するためには、上記特性ばかりでなく、得られた微細なパターンの基板への十分な密着性が必要とされる。この密着性が不十分であると、微細なパターンが得られたとしてもそれが剥がれてしまうことがある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明の目的は、特に170nm～220nmという波長領域の光に対して十分好適であり、かつ光に対して高感度で、得られるレジストパターンプロファイルが優れ、且つ基板との密着性が優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

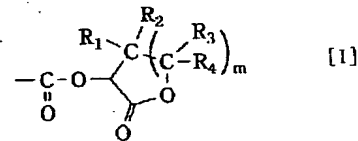
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記諸特性に留意して鋭意検討した結果、特定の構造を有する基を有する樹脂を用いることにより上記目的が見事に解決されることを見だし、本発明に至った。即ち、上記目的は下記の構成により達成できる。

(1) 下記一般式〔I〕で表されるエステル基を分子内に有し、且つ酸の作用により分解しアルカリ溶液に対する溶解性が増加する樹脂と、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0012】

〔化3〕

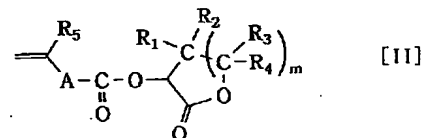


【0013】(式中、R₁～R₄は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。mは1又は2を表す。

(2) 前記樹脂が、下記一般式〔II〕で示される単量体に相当する繰り返し構造単位を含み、且つ酸の作用により分解しアルカリ溶液に対する溶解性が増加する樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0014】

〔化4〕



【0015】(式中、R₁～R₄及びmは前記(1)に記載のものと同義である。R₅は水素原子またはメチル基を表す。Aは単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基の中から選ばれる1つの基もしくはそれら2つ以上を組み合わせた基を表す。)

(3) 前記樹脂が、更に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰り返し構造単位を含むことを特徴とする前記

(1)または(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成

物。

(4) 前記樹脂が、更に酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する繰り返し構造単位を含むことを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0016】

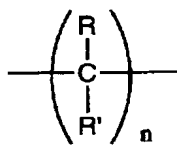
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。一般式〔I〕中のR₁～R₄が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。mは1又は2を表し、好ましくは1である。

【0017】上記一般式〔I〕で示される基を含む樹脂における母体樹脂としては、本発明の効果が得られるものであればいずれのものでもよい。本発明においては、一般式〔I〕で示される基を含む樹脂としては、上記一般式〔II〕で示される単量体に相当する繰り返し構造単位を含む樹脂が好ましい。この樹脂は、例えば上記一般式〔II〕で示される単量体をラジカル重合することで得ることができる。

【0018】上記一般式〔II〕中のAとしては、単結合または、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、ウレア基の中から選んだ1つの基もしくは2つ以上組み合わせた基である。Aのアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記で示される基を挙げることができる。

【0019】

【化5】

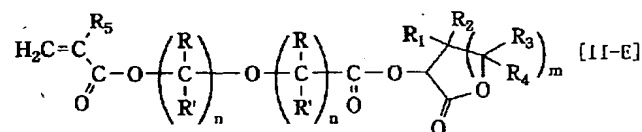
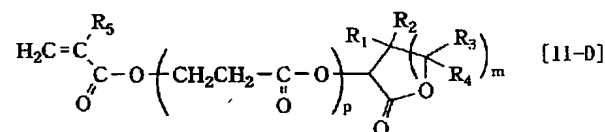
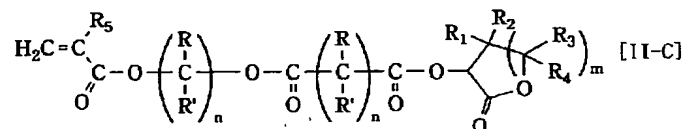
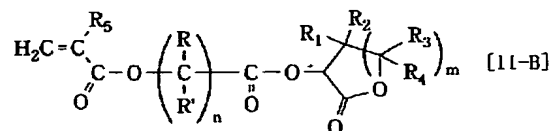
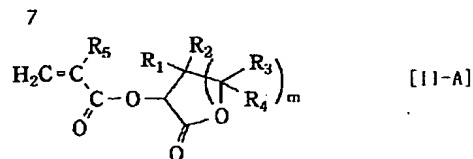


【0020】R、R'：水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基又はアルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。nは1～10の整数を表す。

【0021】Aとしては上記の中でも、単結合または、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基の中から選んだ1つの基もしくは2つ以上組み合わせた基が特に好ましい。ここで、アルキレン基、置換アルキレン基としては、炭素数1～4個のアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、メチル置換メチレン基、ジメチル置換メチレン基、メチル置換エチレン基、ジメチル置換エチレン基、メチル置換プロピレン基、ジメチル置換プロピレン基が挙げられる。以下に一般式〔II〕で示される単量体の内好ましいものとしては、一般式〔II-A〕～〔II-I〕で表される単量体を挙げることができる。

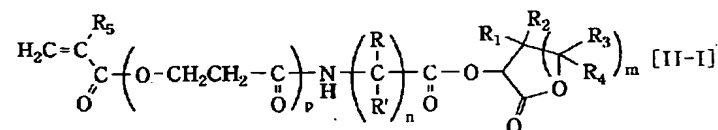
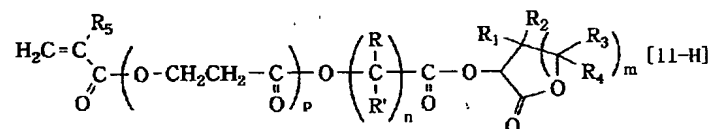
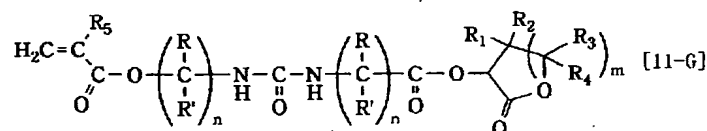
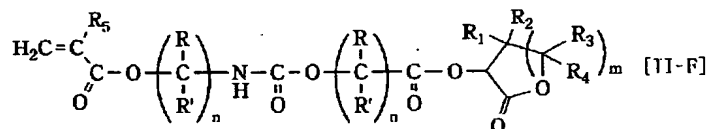
【0022】

【化6】



【0023】

* * 【化7】



【0024】上記一般式において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、 R 、 R' 、 n 、 m は、各々上記と同義である。 p は1~3の数を表す。以下に一般式【II】で示される単量体の具体例を示す。ただし、これらは本発明の内容を限定するものではない。

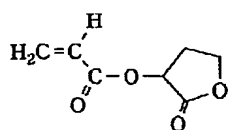
【0025】

【化8】

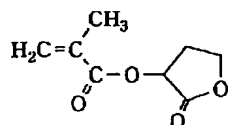
【0026】

【化9】

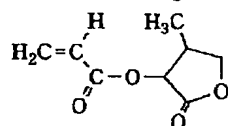
9



[II-A-1]

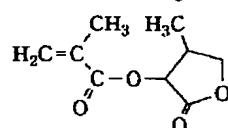


[II-A-2]

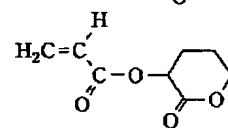


[II-A-3]

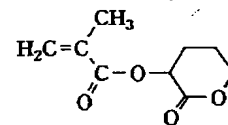
10



[II-A-4]

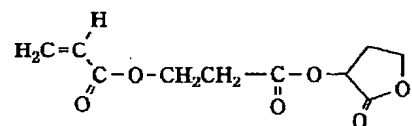


[II-A-5]

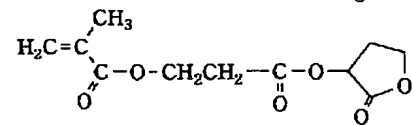


[II-A-6]

20



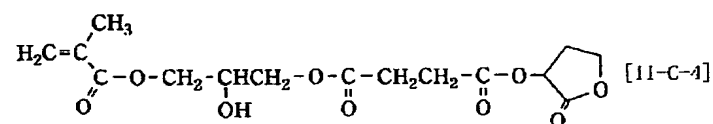
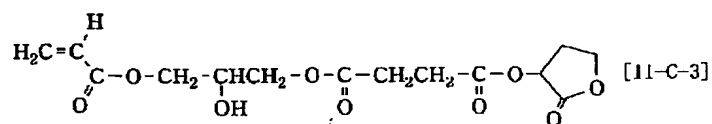
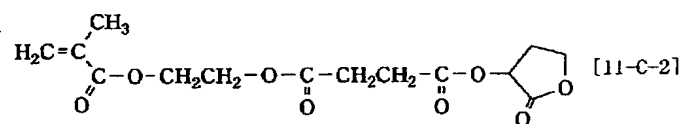
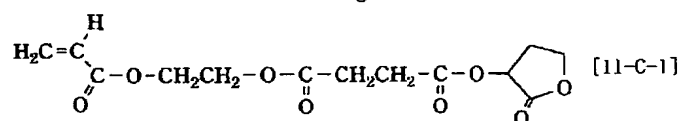
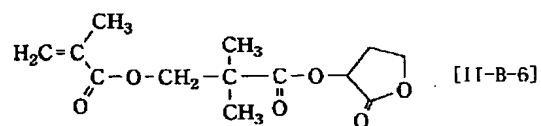
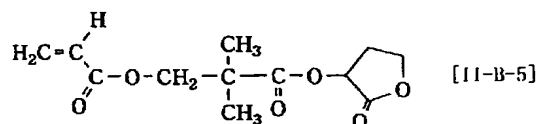
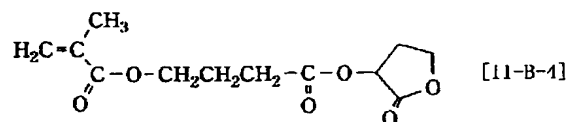
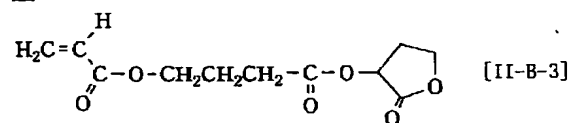
[II-B-1]



[II-B-2]

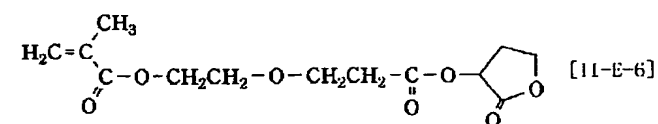
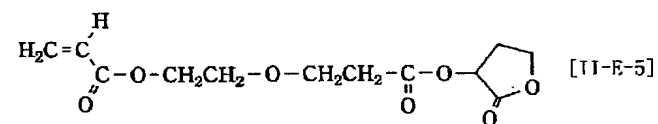
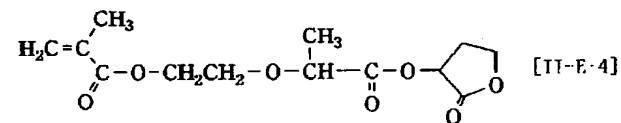
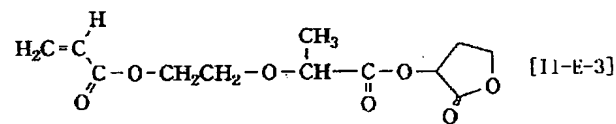
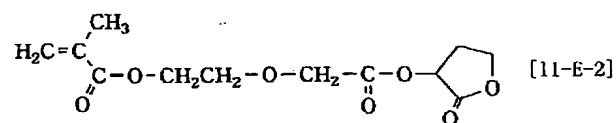
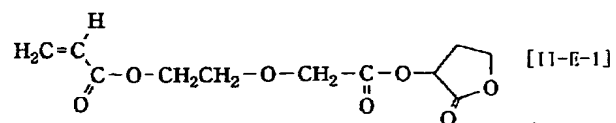
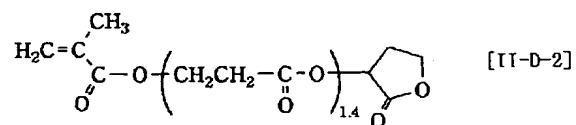
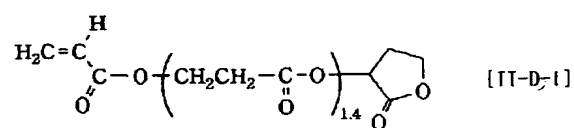
30

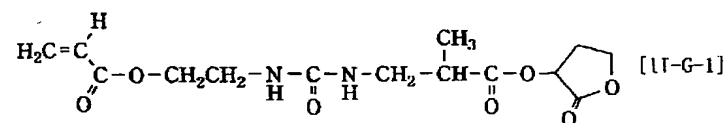
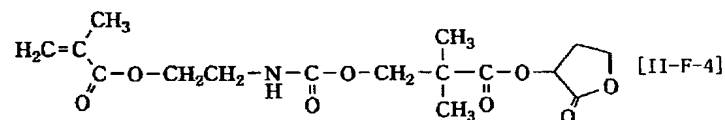
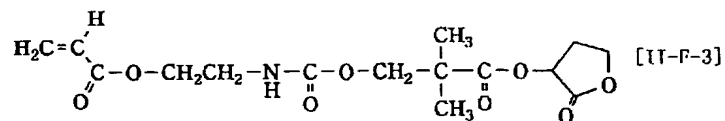
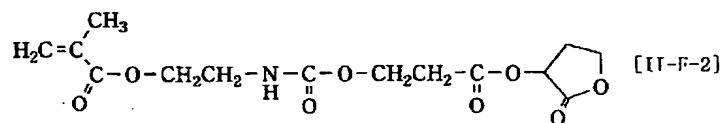
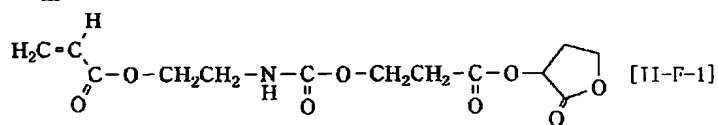
11



{0027}

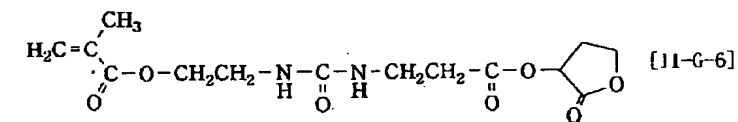
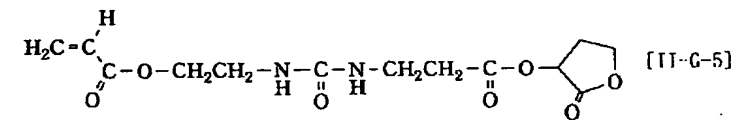
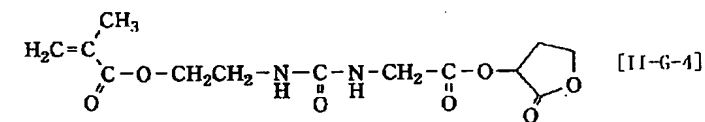
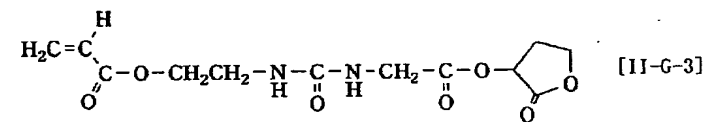
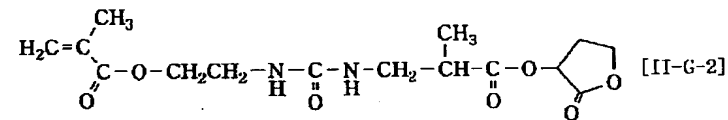
{化10}





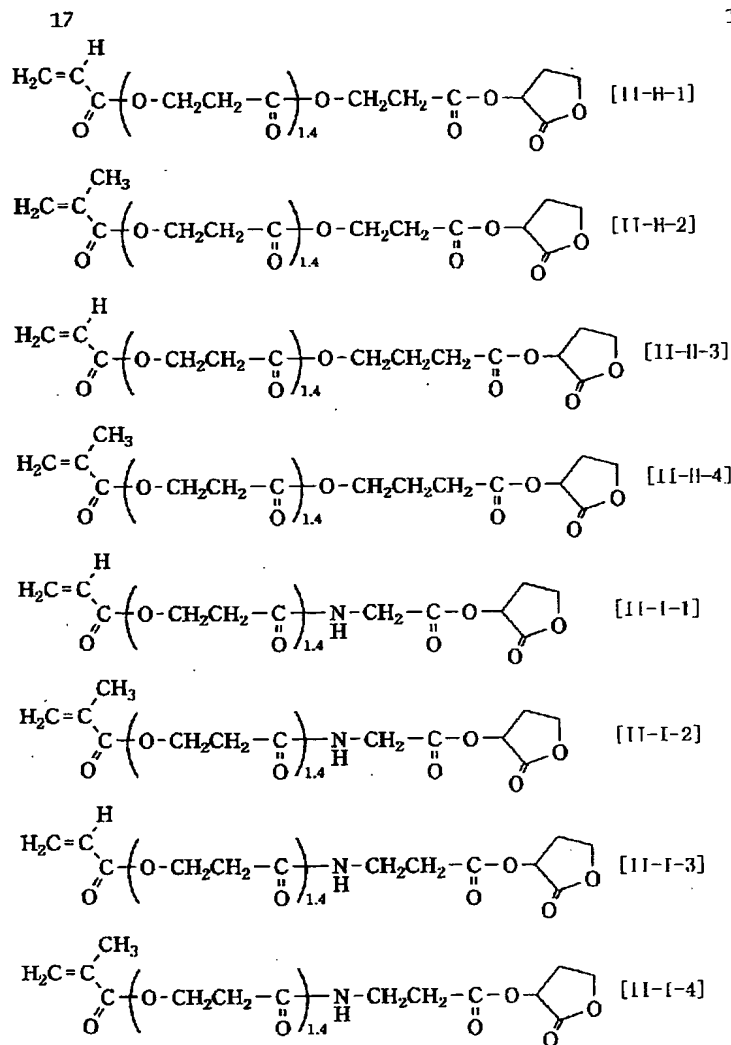
【0029】

* * 【化12】



【0030】

【化 1 3】

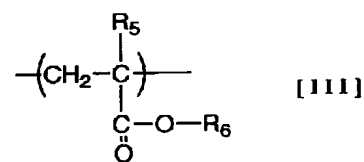


【0031】このような一般式〔II〕で示される単量体は、ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を分子内に有するカルボン酸類と2-ヒドロキシラクトン類をAngew.Chem.int.Ed. Engl., 1978, 17, 522に記載の方法でエステル化、あるいは対応するカルボン酸クロリドと2-ヒドロキシラクトン類を塩基性条件下反応させることにより合成できる。

【0032】本発明のポジ型フォトレジスト組成物における樹脂は、上記一般式〔I〕で示される基とともに、分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰り返し構造単位を含むことが好ましい。これにより、ポジ型フォトレジストのドライエッチング耐性を高めることができる。分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰り返し構造単位としては、例えば下記一般式〔III〕あるいは〔IV〕で示される繰り返し構造単位を挙げることができる。

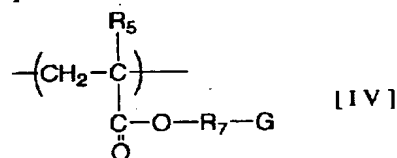
【0033】

【化14】



【0034】

【化15】

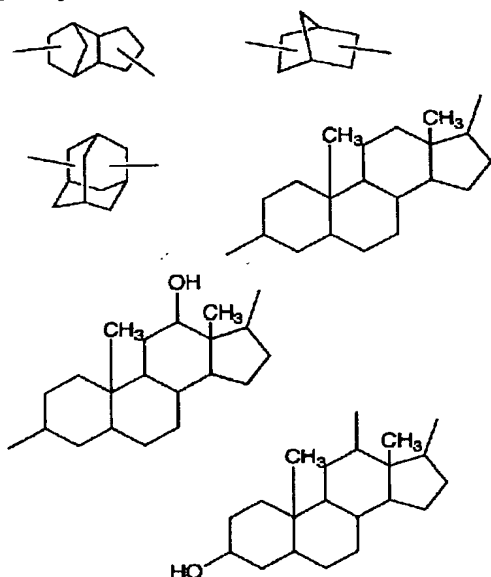


【0035】一般式〔III〕中のR₅は1価の脂肪族環状炭化水素基である。具体的には、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、

イソメンチル基、ネオメンチル基等を挙げることができる。一般式〔IV〕中、R₁は2価の脂肪族環状炭化水素部位を有する連結基である。Gは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}$ 。又は $-\text{OR}$ 。を表す。R₂は3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、 $-\text{CH}_2$ 、 OR 。又は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OR}$ 。を表す。R₃はアルキル基を表す。R₄は前記と同義である。R₁の連結基に含まれる脂肪族環状炭化水素部位としては、例えば以下のような構造を挙げることができる。

【0036】

【化16】



【0037】また、上記脂肪族環状炭化水素部位とエステル基、あるいは上記脂肪族環状炭化水素部位とG基をつなぐR₁内の連結基としては単結合でもよく、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基等の中から選ばれる1つの基もしくは2つ以上を組み合わせた基を挙げることができる。

【0038】 $-\text{COOR}$ 。基もしくは $-\text{OR}$ 。基におけるR₃は、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 基等の1-アルコキシエチル基、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基等のアルコキシメチル基等の酸の作用により分解する置換基を表す。

【0039】上記樹脂中、一般式〔I〕で示される基を含む繰り返し構造単位の含有率は、全繰り返し単位に対して3モル%~60モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~50モル%である。3モル%未満の場合は本発明の効果が発現しにくく好ましくない。60モル%を越えるとドライエッチング耐性が劣化しやすくなって好

ましくない。分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰り返し構造単位の樹脂中の含有量は、全繰り返し単位に対して97~40モル%が好ましく、より好ましくは95~50モル%である。

【0040】上記本発明に係わる樹脂は、更に一般式〔I〕で示される基、脂肪族環状炭化水素部位を有する繰り返し構造単位以外に、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中で溶解性を増大させる基（酸分解性基ともいう）を含有することが好ましい。これにより、感度向上効果が一層顕著になる。このような酸分解性基としては、上記 $-\text{COOR}$ 。、 $-\text{OR}$ 。、3-オキシシクロヘキシル基、又は2-オキシシクロヘキシル基が好ましい。具体的には、次のような既存の単量体に相当する繰り返し構造単位が挙げられる。

【0041】例えば、 t -ブチルアクリレート、 t -ブチルメタクリレート、 t -アミルアクリレート、 t -アミルメタクリレート、テトラヒドロフラニルアクリレート、テトラヒドロフラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、アルコキシメチルアクリレート、アルコキシメチルメタクリレート、1-アルコキシエチルメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート、3-オキシシクロヘキシルメタクリレート、2-オキシシクロヘキシルアクリレート、2-オキシシクロヘキシルメタクリレートなどを挙げることができる。

【0042】上記の樹脂中、このような既存の酸分解性基を有する単量体に基づく繰り返し構造単位の含有率においては、既存の酸分解性基/上記一般式〔I〕で示される基を有する繰り返し構造単位=6/1以下が好ましく、更に好ましくは3/1以下である。該値が6/1を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【0043】このような樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体を繰り返し単位として共重合させることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に（1）塗布溶剤に対する溶解性、（2）製膜性（ガラス転移点）、（3）アルカリ現像性、（4）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（5）未露光部の基板への密着性、（6）ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。

【0044】このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0045】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1~10のもの）アクリレート（例えば、アクリル

10

20

30

40

50

酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-
 1-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートな
 10 ど) ;

【0046】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメ
 20 タクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど) ;

【0047】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、1-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル
 30 基などがある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど ;

【0048】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、1-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど ;

【0049】アリル化合物、例えばアリルエステル類

(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど ;

【0050】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど) ;

【0051】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルシクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど ;

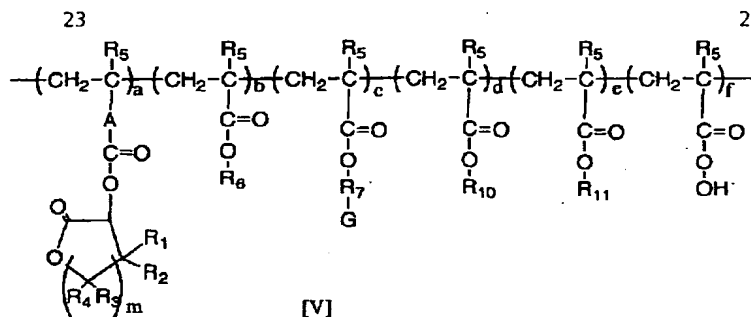
【0052】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど) ; マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えばジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど)又はモノアルキルエステル類 ; アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他にも、一般式
 30 [I] が表す基を含む繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。上記のような更なる単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量は、一般式[I]で示される繰り返し構造単位と脂肪族環状炭化水素部位を有する繰り返し構造単位の総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。99モル%を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

[I] が表す基を含む繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。上記のような更なる単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量は、一般式[I]で示される繰り返し構造単位と脂肪族環状炭化水素部位を有する繰り返し構造単位の総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。99モル%を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【0053】上記の樹脂としては例えば以下のような一般式[V]で示すことができる。しかし、本発明の内容がこれに限定されるものではない。

【0054】

【化17】



【0055】上記式〔V〕中、 $R_1 \sim R_7$ 、 A 、 G は前記と同義である。

R_{10} ：3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、アルコキシエチル基、アルコキシメチル基、3-オキシシクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基を表す。

R_{11} ：メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基又はn-ブチル基を表す。

a ：5～80

b ：0～70

c ：0～95

d 、 e 、 f ：各々0～50

$a+d \geq 5$ 、 $b+c \geq 40$ 、 $a+d \geq 5$ 、 $a+b+c+d+e+f=100$

を表す。

【0056】上記本発明に係わる樹脂の重量平均分子量は好ましくは、2,000～200,000である。重量平均分子量が2,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0057】本発明に係わる樹脂は、アゾ化合物などを開始剤とするラジカル重合をはじめとする通常の方法により合成できる。本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、主として上記のような樹脂と光酸発生剤を含む。上記のような樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中40～99重量%、好ましくは50～97重量%である。

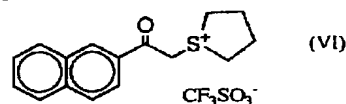
【0058】次に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物における光酸発生剤について説明する。光酸発生剤は2つの性質を満たすことが必要である。すなわち、

(1) 露光光に対する透明性(但し、光ブリーチ性がない場合)と、(2) レジスト感度を確保するための十分な光分解性である。しかし、このような矛盾する必要要件を満たす分子設計指針は明確でないのが現状であるが、例えば次のような例を挙げることができる。すなわち、特開平7-25846号公報、特開平7-28237号公報、特開平7-92675号公報、特開平8-27102号公報に記載の2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルフォニウム塩類、および、N-

ヒドロキシスクシンイミドスルフォネート類などを挙げることができる。さらには J. Photopolym. Sci. Technol., Vol 7, No3, p 423 (1994) 等に記載があり、下記一般式(VI)で示すことができるスルフォニウム塩、下記一般式(VII)で示すことができるジスルホン類、下記一般式(VIII)で表される化合物などを挙げることができる。

【0059】

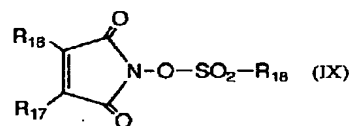
【化18】



【0060】ここで、 $R_{12} \sim R_{15}$ は各々アルキル基、環状アルキル基を表す。これらは互いに同じでも異なってもよい。また、下記一般式(IX)で示されるN-ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類も好適である。

【0061】

【化19】



【0062】ここで R_{16} 、 R_{17} は、同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。 R_{16} と R_{17} とがアルキレン基を介して結合し、環を形成していてもよい。 R_{18} は、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、シクロアルキル基または樟脳置換体を表す。このようなN-ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類は光感度の点で特に好ましい。

【0063】上記一般式(IX)における R_{16} 、 R_{17} における炭素数1～6個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基を挙げることができる。中でも好ましい

のはメチル基、エチル基、プロピル基であり、メチル基、エチル基が更に好ましい。炭素数6個以下のシクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。R₁₆、R₁₇がアルキレン鎖により互いに環を形成する場合には、例えばシクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基を形成する場合などを挙げることができる。

【0064】R₁₈のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基を初めとする直鎖状の炭素数1~20個のアルキル基や、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基を初めとする分岐した炭素数1~20個のアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1~16個の直鎖あるいは分岐したアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数4~15個の直鎖あるいは分岐したアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基を初めとする直鎖の炭素数1~20個のペルフルオロアルキル基や、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロtert-ブチル基を初めとする分岐した炭素数1~20個のペルフルオロアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1~16個の直鎖あるいは分岐したペルフルオロアルキル基である。環状のアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基の様な単環状の環状のアルキル基や、デカリル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基のような複数環状のアルキル基を挙げることができる。

【0065】このような光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物の全固形分中、0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは0.5~15重量%、更に好ましくは1~10重量%である。

【0066】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、上記のような光酸発生剤以外にも、以下のような光酸発生剤を併用してもよい。

【0067】以下のような併用可能な光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物全体の固形分中で2重量%以下であり、更に好ましくは1重量%以下がよい。たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載

のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979) 等に記載のセレニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gillet et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudin et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774

号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0068】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

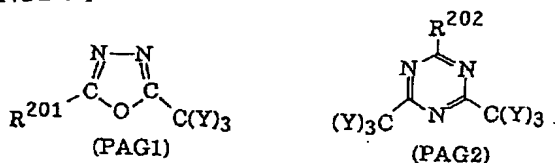
【0069】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0070】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0071】

【化20】

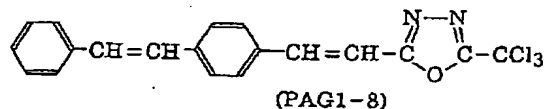
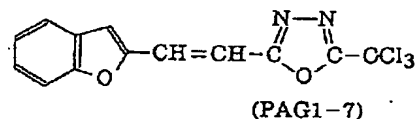
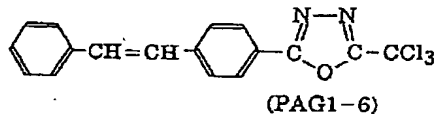
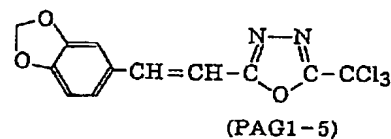
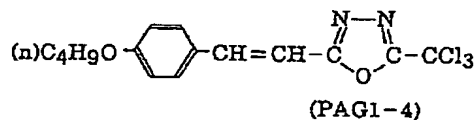
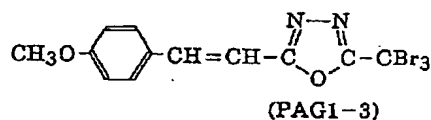
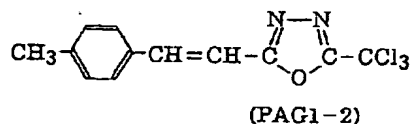
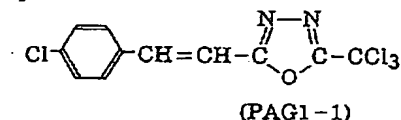


【0072】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的に

は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

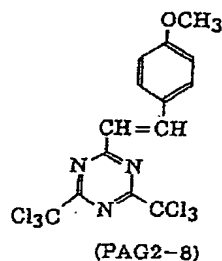
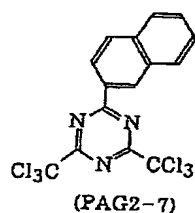
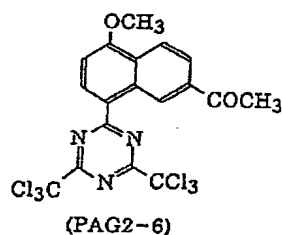
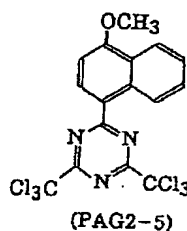
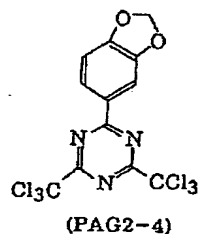
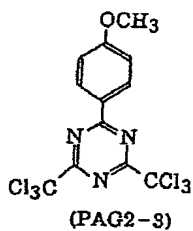
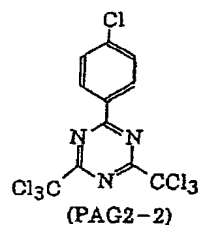
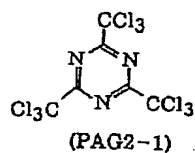
【0073】

【化21】

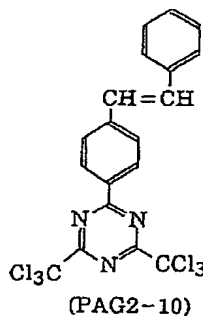
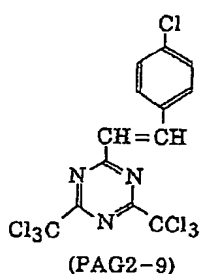


【0074】

【化22】

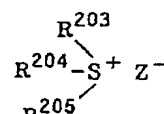
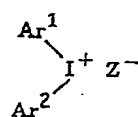


【0075】
【化23】



【0076】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0077】
【化24】



【0078】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0079】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子

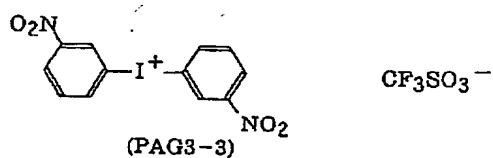
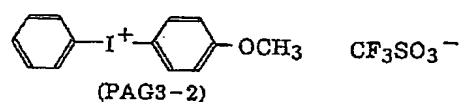
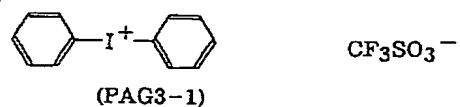
であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0080】Z⁻は対アニオンを示し、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。またR¹⁰³、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

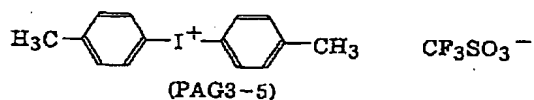
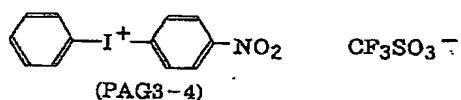
10

【0081】

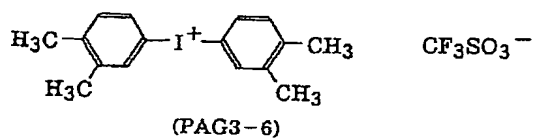
【化25】



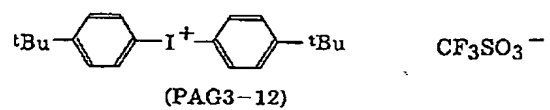
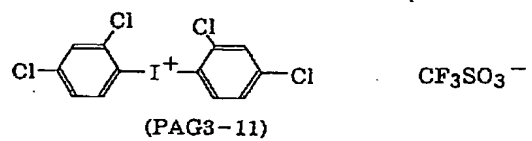
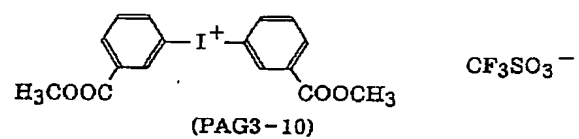
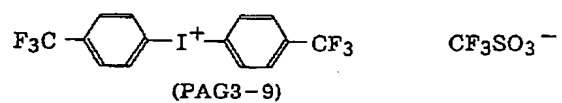
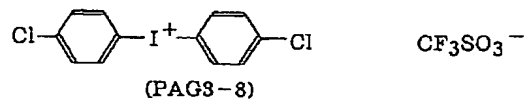
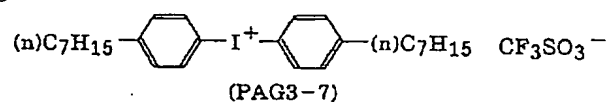
20



30



40

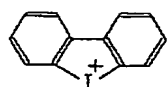


[0083]

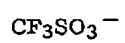
[化27]

(19)

35

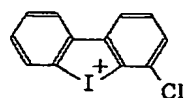


(PAG3-13)

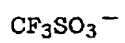


【0084】

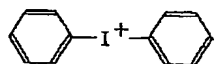
【化28】



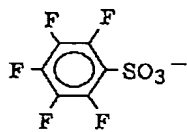
(PAG3-14)



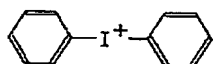
10



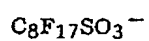
(PAG3-15)

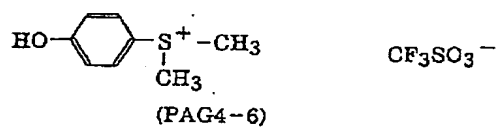
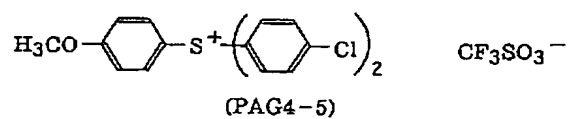
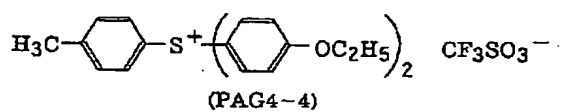
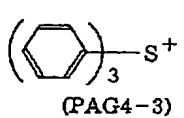
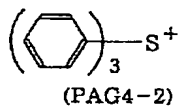
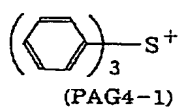


20



(PAG3-16)

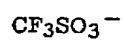
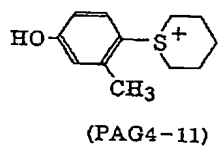
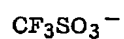
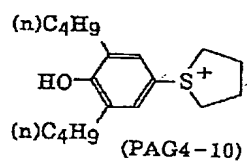
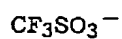
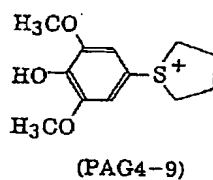
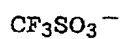
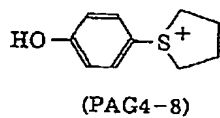
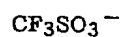
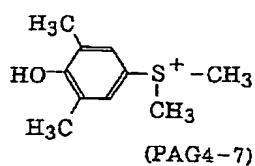




(21)

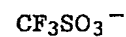
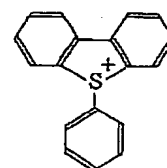
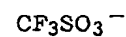
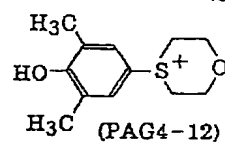
特開平 1 0 - 2 3 9 8 4 6

39

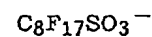
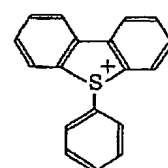


[0086]
[化30]

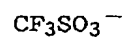
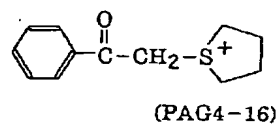
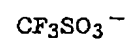
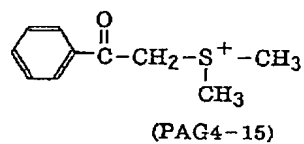
40



10

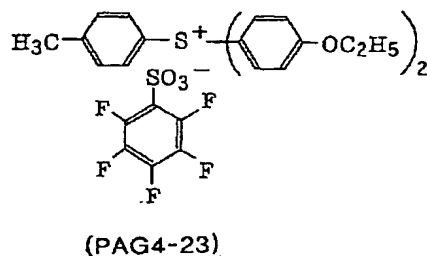
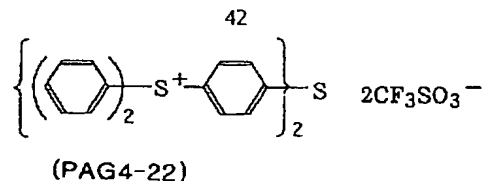
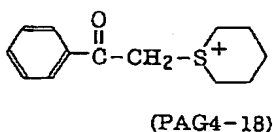
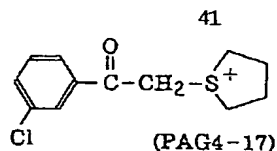


20

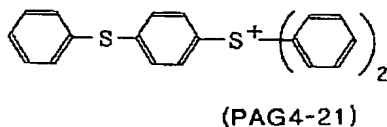
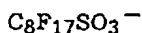
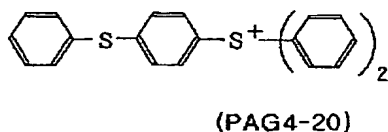
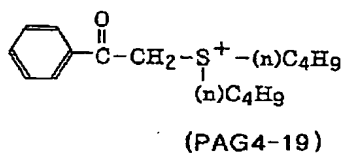


30

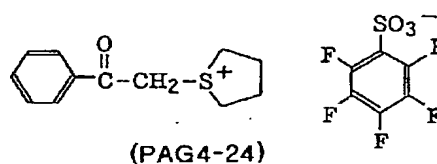
[0087]
[化31]



10



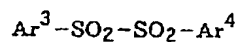
[0088]
[化32]



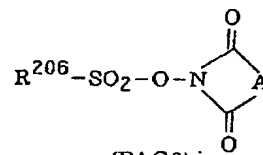
20 【0089】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester、J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

30 (3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0090】
[化33]



(PAG5)



(PAG6)

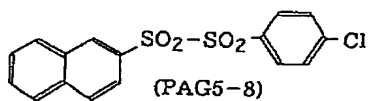
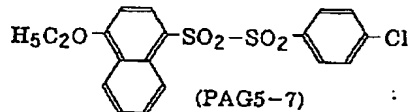
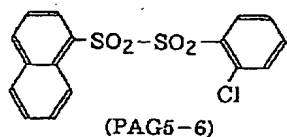
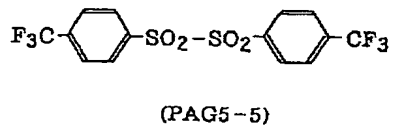
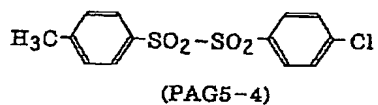
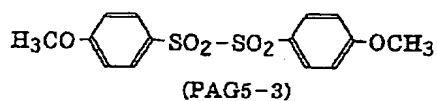
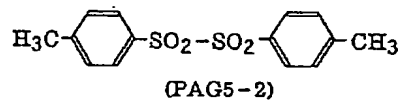
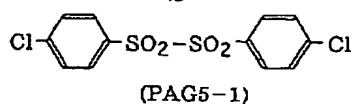
40 【0091】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0092】
[化34]

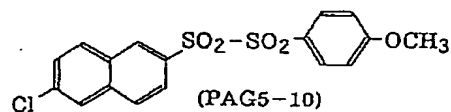
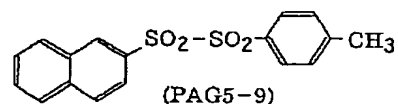
(23)

特開平10-239846

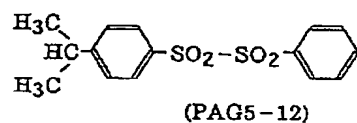
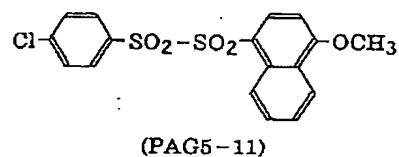
43



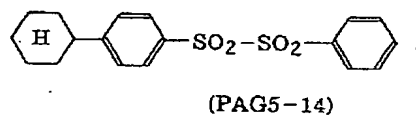
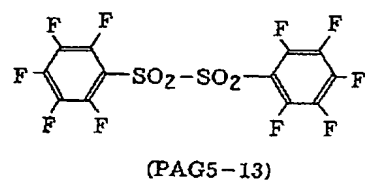
44



10



20



30

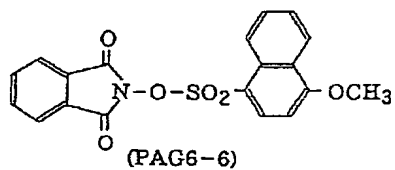
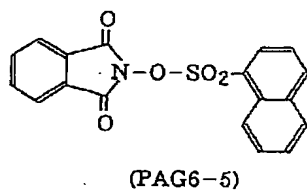
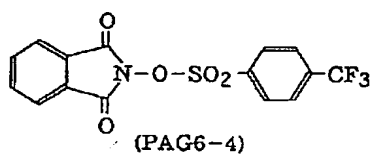
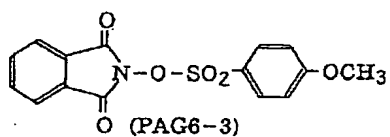
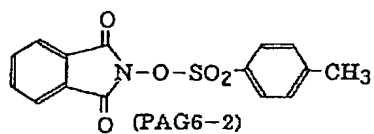
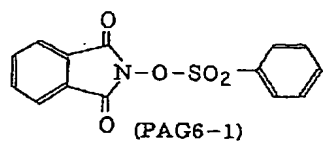
[0094]
[化36]

[0093]
[化35]

(24)

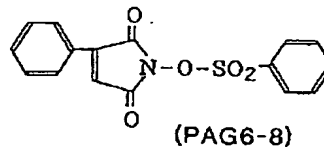
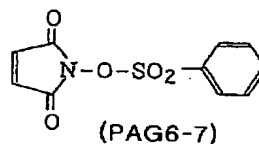
特開平 10-239846

45

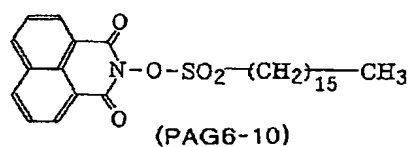
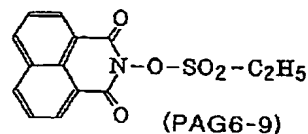


【0095】
【化37】

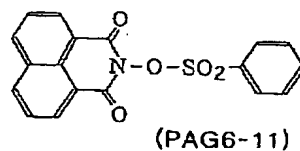
46



10

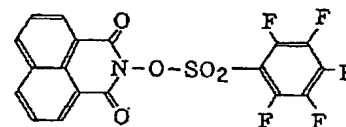
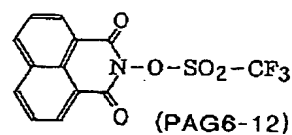


20

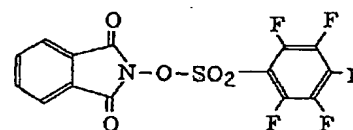


【0096】
【化38】

30



40



【0097】ポジ型フォトレジスト組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を

調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりすることを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。このアルカリ可溶性低分子化合物としては、ジアルキルスルホンアミド化合物やジアルキルスルフォニルイミド(−SO₂−NH−CO−)化合物、ジアルキルジスルフォニルイミド(−SO₂−NH−SO₂−)化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記バインダー樹脂に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、更に好ましくは25重量%以下である。

【0098】本発明に関する組成物は、特定の溶剤に溶解して用いるとよい。そのような溶剤として好ましいものは、各固形成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、ターシャールブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-ヘプタノンなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0099】また本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、更に必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4~1.5μmが好ましい。露光手段としては、ArFエキシマレーザーステッパー露光など、露光波長が170~220nmの範囲に含まれるものが好ましく、*

合成例(5)樹脂Aの合成

トリシクロデカニルメタクリレート
単量体[II-A-2]
メタクリル酸
THF

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65(和光純薬製)150mgを5回に分けて1時間おきに添加した。50

*特に好ましいのはArFエキシマレーザーステッパーである。

【0100】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して具体的に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

合成例(1)単量体[II-A-2]の合成

メタクリル酸86gをジクロロメタン500mLに溶解し、4-ジメチルアミノピリジン10gを加えた。さらに、2-ヒドロキシアブチロラクトン102gを静かに加えた。これを氷浴で冷却し、さらにジシクロヘキシルカルボジイミド25gをゆっくりと加えた。そのまま30分攪拌した後、氷浴をはずし室温まで自然昇温し、室温下3時間攪拌した。反応終了後析出した粉体を濾別し、得られた濾液を10%塩酸水で抽出、さらに重曹水で洗浄後、飽和食塩水で洗い、得られた油層を濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し、目的の単量体[II-A-2]150gを得た。

【0101】合成例(2)単量体[II-C-2]の合成
合成例(1)のメタクリル酸を共栄社化学製ライトエステルHO-MSに代えた他は全く同様の操作で単量体[II-C-2]を合成した。

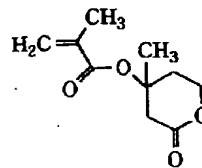
【0102】合成例(3)単量体[II-F-2]の合成
合成例(1)のメタクリル酸の代わりに、3-ヒドロキシプロピオン酸と昭和電工製カレンズMOIを反応させ合成した末端カルボン酸メタクリレートを用いた他は同様の方法で単量体[II-F-2]を合成した。

【0103】合成例(4)比較用単量体-1の合成

メバロニックラクトンとメタクリル酸クロリドにより、下記構造の単量体をJournal of Photopolymer Science and Technology Vol.9, Number 3(1996)509に記載の方法に準じて合成した。

【0104】

【化39】



【0105】

22.0g
13.6g
1.7g
87g

最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノ

ール2 Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂Aを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は*

* 36000であった。
【0106】

合成例(6) 樹脂Bの合成

トリシクロデカニルメタクリレート	22.0 g
単量体 [II-C-2]	25.1 g
メタクリル酸	1.7 g
THF	114 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65(和光純薬製)150 mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200 gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4 L/メタノ※

※ ール2 Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂Bを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は37500であった。
【0107】

合成例(7) 樹脂Cの合成

トリシクロデカニルメタクリレート	22.0 g
単量体 [II-F-2]	32.9 g
メタクリル酸	1.7 g
THF	133 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65(和光純薬製)150 mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200 gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4 L/メタノ★

★ ール2 Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂Cを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は39000であった。
【0108】

合成例(8) 樹脂Dの合成

トリシクロデカニルメタクリレート	17.6 g
単量体 [II-A-2]	10.2 g
t-ブチルメタクリレート	5.7 g
メタクリル酸	1.7 g
THF	82 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65(和光純薬製)150 mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200 gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4 L/メタノ☆

☆ ール2 Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂Dを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は35500であった。
【0109】

合成例(9) 樹脂Eの合成

トリシクロデカニルメタクリレート	17.6 g
単量体 [II-C-2]	18.9 g
t-ブチルメタクリレート	5.7 g
メタクリル酸	1.7 g
THF	102 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65(和光純薬製)150 mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200 gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4 L/メタノ◆

◆ ール2 Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂Eを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は37200であった。
【0110】

合成例(10) 樹脂Fの合成

51

トリシクロデカニルメタクリレート

単量体 [II-F-2]

t-ブチルメタクリレート

メタクリル酸

THF

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）150mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール

合成例(11) 比較用樹脂Gの合成

トリシクロデカニルメタクリレート

比較用単量体-1

メタクリル酸

THF

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）150mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール

合成例(12) 比較用樹脂Hの合成

トリシクロデカニルメタクリレート

比較用単量体-1

t-ブチルメタクリレート

メタクリル酸

THF

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）150mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂Hを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は34500であった。

【0113】合成例(13)

光酸発生剤(1)を合成した。水酸化ナトリウム8gとヒドロキシアミン塩酸塩14gとを蒸留水200ミリリットルに溶解し、ジメチルマレイン酸無水物25gを加えた後、室温で5時間攪拌し、続けて100℃で3時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液に塩酸水を加え、更に塩化ナトリウムで飽和させた後、酢酸エチルで抽出した。抽出した酢酸エチル溶液を1/3に濃縮、トルエンを加え、再度濃縮する操作を繰り返し、N-ヒドロキシマレインイミド体15gを単離した。

【0114】このようにして合成したN-ヒドロキシマレインイミド体4.2gをジクロロメタンに溶解し、氷

52

17.6g

19.8g

5.7g

1.7g

105g

* ール2Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂Fを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は38500であった。

【0111】

22.0g

19.9g

1.7g

102g

* ール2Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂Gを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は35600であった。

【0112】

17.6g

12.0g

5.7g

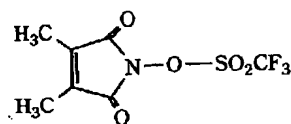
1.7g

86g

冷しながらトリフルオロメタンスルホン酸無水物8.5gを1時間かけて滴下した。更に、ピリジン2.8gを2時間かけて滴下した後、氷浴をはずして室温に昇温しそのまま10時間攪拌した。反応終了後、蒸留水等で反応液を洗浄し、濃縮、そこにヘキサンに晶析させ、さらにそのヘキサン層を濃縮したところ、目的物10gを得た。¹³C NMRで下記の構造を確認した。

【0115】

【化40】



【0116】〔実施例・比較例〕上記合成例で合成した樹脂A~Hそれぞれ1.2gと、光酸発生剤(1)0.25gとを固形分14重量%の割合で2-ヘプタノンに溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過、ポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。その処方を下記表1に示す。

【0117】（評価試験）得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンコータを利用してシリコンウエハ

一上に塗布し、120℃で90秒間乾燥、約0.5μmのポジ型フォトリソレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(193nm)で露光した。露光後の加熱処理を110℃で90秒間で行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0118】〔相対感度〕：0.5μmのパターンを再現できる露光量を感度とし、実施例1のレジスト感度を1とし、実施例1以外のレジストの相対感度を次式により求めた。すなわち

実施例1以外の感度／実施例1の感度

【0119】〔パターンプロファイル〕：上記で得られ*

*たレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察し、矩形なものを○、T-トップ形状を示したものを×として評価した。

【0120】〔密着性〕(残存細線の最小線幅)：上記で得られたレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察し、残存している最も細線の線幅をもって評価した。即ち、密着性がより高いものは、より細かい線幅のパターンも残存するが、逆に密着性の劣るものは細かい線幅ほど基板界面で密着できず、パターンが剥がれてしまう。結果を表1に示す。

【0121】

【表1】

表1

No.	使用した樹脂	相対感度	パターンプロファイル	残存細線の最小線幅
実施例1	A	1.0	○	0.29
実施例2	B	0.9	○	0.30
実施例3	C	0.9	○	0.31
実施例4	D	0.6	○	0.28
実施例5	E	0.5	○	0.29
実施例6	F	0.6	○	0.30
比較例1	G	2.4	×	0.59
比較例2	H	1.7	×	0.60

【0122】比較例はいずれも、相対感度、パターンプロファイル、密着性の点で問題を含む。一方、本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物に関する実施例1～6はそのすべてについて満足がいくレベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

【0123】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、特に170nm～220nmという波長領域の光に対して十分好適であり、かつ高感度で、密着性に優れ、良好なレジストパターンプロファイルが得られるポジ型フォトリソレジスト組成物を提供できる。